

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ :

A61F 2/30, A61L 27/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/ 06617

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum: 20. November 1986 (20.11.86)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP86/00268

(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Mai 1986 (07.05.86)

(31) Prioritätsaktenzeichen: P 35 16 411.5

(32) Prioritätsdatum: 7. Mai 1985 (07.05.85)

(33) Prioritätsland: DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
PLASMAINVENT AG [CH/CH]; Im Oberleh 2, CH-
6300 Zug (CH).

(72) Erfinder; und

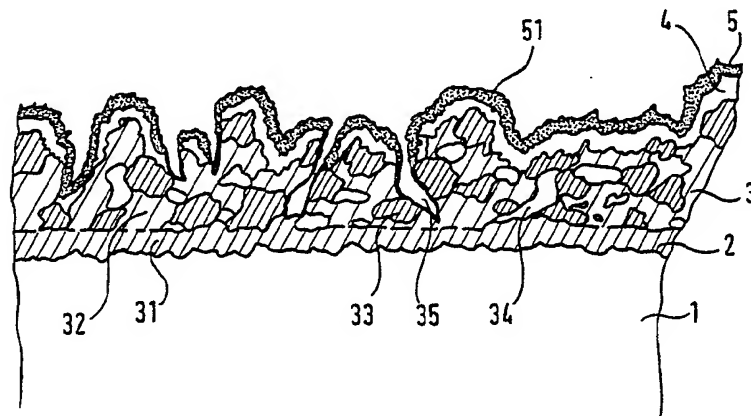
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GRUNER, Heiko
[CH/CH]; Kehlenstrasse 1014, CH-5712 Beinwil am
See (CH).(74) Anwälte: LEHN, Werner usw.; Arabellastrasse 4, D-
8000 München 81 (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (eu-
ropäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE
(europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB
(europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP,
LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent),
SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: COATING OF AN IMPLANT BODY

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNG EINES IMPLANTATKÖRPERS



(57) Abstract

The coating of an implant body (1) with at least a titanium-based sheet (3) is comprised of a very dense layer (31) and a very rough and porous second layer (32) of the titanium-based sheet (3), an intermediate layer (4) and a thin and dense covering layer (5) made of bioactive material, the intermediate layer (4) consisting of a mixture of constituent materials of the titanium-based sheet (3) and of the covering layer (5). The rugosity and the porosity of the second layer (32) of the titanium-based sheet (3) are also present on the intermediate layer (4) and the covering layer (5).

(57) Zusammenfassung

Beschichtung eines Implantatkörpers (1) mit wenigstens einer Titangrundsicht (3) besteht aus einer ersten sehr dichten Lage (31) und einer zweiten sehr rauen und porösen Lage (32) der Titangrundsicht (3), einer Zwischenschicht (4) mit einer Mischung aus Materialien der Titangrundsicht (3) und einer folgenden Deckschicht (5) und der dünnen, dichten Deckschicht (5) aus Bioaktiv-Material, wobei die Rauigkeit und Porosität der zweiten Lage (32) der Titangrundsicht (3) durch die Zwischenschicht (4) und die Deckschicht (5) erhalten bleiben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Mali
AU	Australien	GA	Gabun	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JP	Japan	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

Beschichtung eines Implantatkörpers

Die Erfindung bezieht sich auf eine porige, biokompatible Beschichtung eines Implantatkörpers, der z.B. nach komplizierten Knochenbrüchen oder Knochenkrebs als Fremdteil in den menschlichen Körper eingepflanzt wird und dort die
5 Funktion von Knochenersatz übernimmt.

Durch die DE-A-2 313 678 ist beispielsweise eine derartige Beschichtung eines Implantatkörpers aus Ti-Legierungen bekannt geworden, die aus Ti, TiO_2 oder Al_2O_3 besteht und an
10 bestimmten Stellen des Implantatkörpers in einer einzigen Schicht z.B. durch Flamspritzen aufgebracht ist.

In der Bundesrepublik Deutschland z.B. werden pro Jahr allein über 50 000 künstliche Hüftgelenke von der orthopädischen Chirurgie verarbeitet. Dabei kommen im wesentlichen zwei Techniken bei der Verbindung des Implantates mit dem Humanknochen zur Anwendung. Mit Hilfe von Knochenzementen, meistens eine Mischung eines Pulvers und einer Flüssigkeit zu einem Brei verrührt, welcher durch Polymerisation beider Komponenten nach kurzer Zeit aushärtet,
15 wird bei der älteren Verbindungstechnik das Implantat unmittelbar bei der Operation im eingesetzten Knochengewebe verankert. Allerdings förderte die nach einer bestimmten Gebrauchsdauer meist auftretende Implantatlockerung die
20 Entwicklung der zweiten Verbindungstechnik, bei welcher
25 die Implantate, durch geeignete Materialwahl und Oberflä-

chengestaltung begünstigt, direkt vom Knochengewebe umwachsen werden. Bei diesen zementlosen Endoprothesen konzentrierte sich lange Zeit das chirurgische Interesse auf die makroskopische Formgebung und auf die mechanische Langzeitfestigkeit des Implantatmaterials. Es wurden unterschiedlichste Materialien biomechanisch optimiert, Implantate aus Speziallegierungen, Kunststoffen oder Keramiken hergestellt und zumindest im Tierexperiment getestet.

Mehr und mehr setzte sich aber die Erkenntnis durch, daß die Funktionstüchtigkeit eines Implantates mehr von dem chemischen und funktionellen Zusammenspiel einer Oberfläche mit seiner biologischen Umgebung abhängig ist. Dafür verantwortlich ist die mikromorphologische Oberflächenbeschaffenheit. Sie beeinflußt die Wechselwirkung zwischen eingesetztem Fremdkörper und dem Knochen bzw. dem Periost und entscheidet damit, ob ein dauerhaftes Verwachsen eintritt oder eine oft entzündlich verlaufende Abwehrreaktion sogar die Wiederentfernung notwendig macht.

Auch die Oberflächenmorphologie betreffend geht heute die moderne Implantattechnik zwei Wege. Auf der einen Seite werden Implantate aus körper- oder knochenkompatiblen Materialien in einer speziellen Oberflächenstruktur hergestellt, mit dem Ziel, das Verwachsen günstig zu beeinflussen. So wurde z.B. bei metallischen Implantaten die Oberflächenstruktur dem Knochen dadurch angepaßt, daß der massive Kern des Implantates von einer offenporigen, schwammähnlichen Struktur bedeckt ist, deren Verbindungsstege sich zum Kern hin verdichten. Dadurch sind der Körperflüssigkeit ideale Möglichkeiten gegeben, die Grenze zwischen Implantat und Humangewebe zu durchströmen und mit Nährstoffen zu versorgen und so das Verwachsen zu fördern.

Auf der anderen Seite wird die Oberflächemorphologie von Implantaten erfolgreich mit Hilfe der Beschichtungstechnik beeinflusst. So ist z.B. bekannt, daß Implantate, mit einer Ti-Spritzschicht überzogen, unmittelbar an der Oberfläche mit dem Knochen verwachsen und so ohne Zement Stabilität erlangen. Diese Verwachsung geschieht umso besser, je poröser die Spritzschicht, je rauher ihre Oberfläche und je "bioaktiver" der Beschichtungswerkstoff ist. TiO_2 z.B. regt das Knochenwachstum so an, daß sich keine schwierigen Bindegewebeschichten ausbilden.

Weiter wird heute versucht, mit Materialien der Apatit-Stoffgruppe, beispielsweise Hydroxylapatit, das Einwachsen des Implantates dadurch zu beschleunigen, daß es aufgrund ihrer physiologischen Ähnlichkeit zur Knochensubstanz zu Austauschvorgängen kommt. Allerdings steht dem Vorteil des raschen und zunächst stabilen Einwachsens des Implantates der Nachteil der Lockerungsgefahr zu einem späteren Zeitpunkt gegenüber, verursacht durch ein Auflösen der Apatitschicht oder ihre Umwandlung in eine labile Reaktionszone.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Beschichtung der eingangs beschriebenen Art zu schaffen, welche nicht nur ideale Einwachsbedingungen in den ungebundenen Knochen erzeugt, sondern auch einen dauerhaften Halt im knöchernen Gewebe trotz ständiger mechanischer Belastung sicherstellt. Weiter soll sie auf allen Implantaten zu identischer Oberflächenmorphologie führen, welche vollständig unabhängig vom Trägermaterial ist, so daß die eigentliche Prothesenmasse nur nach Stabilitätsgesichtspunkten ausgewählt zu werden braucht und selbst keine besondere Gewebefreundlichkeit besitzen muß.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf den Implantatkörper aus beliebigem Material zunächst eine Titangrundschrift aufgebracht wird, welche aus einer ersten sehr dichten Lage und einer zweiten sehr
5 rauhen Lage mit gezielt eingestellter Porosität besteht, und daß auf die Titangrundschrift eine Zwischenschicht und auf diese eine dünne, sehr dichte Deckschicht aus Bioaktiv-Material folgt. Die Zwischenschicht besteht aus einer Mischung der Materialien der Titangrundschrift und der Deck-
10 schicht. Zwischenschicht und Deckschicht sind derart ausgebildet, daß die Rauhigkeit und Porosität der zweiten Lage der Titangrundschrift auf der Oberfläche der Deckschicht erhalten bleibt.

15 Für bestimmte Anwendungen kann die Implantatbeschichtung jedoch auch lediglich aus einer Doppelschicht oder Einfachschicht bestehen.

Die Schichten sind vorteilhaft durch Plasmaspritzen, bevorzugt durch Vakuumplasmaspritzen (VPS) aufgebracht. Die
20 Ausführung der Beschichtung in der VPS-Technik erfolgt aus Gründen der Hygiene, aber auch aus Gründen der ansich bekannten verbesserten Abscheidebedingungen und Schichteigenschaften.

25 Für sehr kleine Implantatkörper wird die Körnung des Spritzpulvers für die Titangrundschrift zweckmäßig auf etwa 60 µm begrenzt.

30 Für die Beschichtung größerer Implantatkörper beträgt die Körnung des Spritzpulvers für die Titangrundschrift vorteilhaft höchstens etwa 100 bis etwa 250 µm.

Zweckmäßig enthält die erste Lage der Titangrundschrift

nur aufgeschmolzene Spritzpulverpartikel, während deren zweite Lage auch unaufgeschmolzene Spritzpulverpartikel enthält.

- 5 Die Zwischenschicht kann vorteilhaft einen gradierten Übergang vom Material der Titangrundschrift zum Material der Deckschicht aufweisen.

10 Besonders vorteilhaft ist das Material der Deckschicht TiO_2 . Die Zwischenschicht besteht dann aus einer Mischung aus Ti und TiO_2 , während die Deckschicht eine dichtgespritzte, reine TiO_2 -Schicht darstellt.

15 Das Bioaktiv-Material der Deckschicht kann ein Material aus der Apatit-Stoffgruppe, vorzugsweise Hydroxylapatit sein.

20 Vorteilhaft ist die Deckschicht etwa 50 μm dick, während Zwischenschicht und Deckschicht zusammen etwa 200 μm dick sind.

Die Oberfläche des Implantatkörpers ist zweckmäßig vor dem Aufbringen der Beschichtung vorzugsweise mit Al_2O_3 sandgestrahlt und damit aufgerauht.

25 Im Falle von metallischen Implantmaterialien ist die Oberfläche des Implantatkörpers vorteilhaft unmittelbar vor dem Aufbringen der Beschichtung in einem Sputterprozeß mit Hilfe des übertragenen Lichtbogens getrocknet und von absorbierten Gasen und dünnen Oxidhäuten befreit.

30

Die Erfindung ist im folgenden anhand der Zeichnung näher erläutert.

Die einzige Figur der Zeichnung zeigt einen Schnitt durch eine erfindungsgemäße Implantatbeschichtung.

5 In der Zeichnung ist ein Implantatkörper 1 dargestellt, dessen Oberfläche 2 durch Sandstrahlen, vorzugsweise mit Al_2O_3 -Partikeln, aufgeraut sein kann und im Falle von metallischen Implantatmaterialien durch einen Sputterpro-
10 zeß mit Hilfe des übertragenen Lichtbogens unmittelbar vor dem Beschichten mit einer Titangrundschrift 3 getrocknet und von absorbierten Gasen und dünnen Oxidhäuten befreit wurde. Auf diese Weise ist eine ausreichende Haftkraft der Beschichtung gewährleistet und gleichzeitig eine erste Sterilisation durch die Inertgasplasmaflamme erreicht.

15 Die Titangrundschrift 3 wird nun zunächst mit einer solchen Plasmaflammenenergie abgeschieden, daß sämtliche Ti-Spritzpulverpartikel aufschmelzen und eine sehr dichte erste Lage 31 entsteht. Schon nach wenigen Schichtlagen
20 kann dann die Flammenenergie so abgesenkt werden, daß nur noch die Feinpartikelanteile des Ti-Spritzpulvers aufgeschmolzen werden, größere Spritzpulverpartikel 33 aber nicht mehr, so daß eine großporige sehr rauhe zweite Lage 32 der Titangrundschrift 3 mit großen Poren 34 und Spalten
25 35 entsteht. Dabei sind die nicht geschmolzenen Spritzpulverpartikel 33 durch die geschmolzenen untereinander stabil verbunden.

30 Je nach Implantat kann die Porosität und Rauigkeit der Titangrundschrift 3 durch die Kornfraktionierung und durch die gewählte Flammenenergie eingestellt werden. Für sehr kleine Implantate ist eine Begrenzung der Körnung bei etwa 60 μm vorzunehmen, während bei der Beschichtung

von größeren Implantaten eine wesentlich stärkere Aufrau-
hung und größere Porendurchmesser durch Ausweitung der
Spritzpulverkörnung auf 100 bis 250 µm empfehlenswert
sind, so daß die Knochensubstanz in die so erzeugten Po-
5 ren und Nischen einwachsen kann.

Auf die Titangrundschrift 3 wird nun eine Zwischenschicht
4 aufgebracht, welche aus einer Mischung von Bioaktiv-
Material, beispielsweise Hydroxylapatit, und Titan besteht
10 und im wesentlichen als dünne Haftschrift für eine nach-
folgende Deckschrift 5 aus reinem Bioaktiv-Material dient.
Dabei sind Zwischenschicht 4 und Deckschrift 5 so aufge-
tragen, daß die gezielt eingestellte Porosität und Rauhig-
keit der Titangrundschrift 3 auf der Oberfläche 51 der
15 Deckschrift 5 erhalten bleiben. Ihre Oberflächenmorpholo-
gie hat sich durch die weitere Beschichtung hindurch an
die neu gebildete Oberfläche 51 aus Bioaktiv-Material über-
tragen.

20 Wichtig ist die geringe Schichtdicke des Bioaktiv-Materials.
Zwischenschicht 4 und Deckschrift 5 zusammen sind nicht
dicker als 200 µm, wobei die geschlossene Deckschrift 5 et-
wa 50 µm dick ist. Ihre Aufgabe besteht letztlich nur darin,
ein rasches Verwachsen auszulösen. Mit Hilfe der Zwischen-
25 schicht 4 ist sie haftfest mit der Titangrundschrift 3 ver-
bunden.

Hauptvorteil einer solchen erfindungsgemäß hergestellten Im-
plantatbeschichtung ist die rasche und stabile Verwachsung
30 des Bioaktivstoffes mit der Knochensubstanz. Die einge-
stellte Porosität und Rauhigkeit der Oberfläche gibt zusätz-
liche Stabilität und sichert die Versorgung mit Nährstoffen
durch die Zirkulierbarkeit der Körperflüssigkeiten. Vor al-

5 lem entsteht mit höchster Wahrscheinlichkeit eine sichere
Langzeitstabilität, da im Falle einer Auflösung des Bio-
aktiv-Materials die Titanoberfläche mit der im Vakuum-
plasmaspritzverfahren optimal dünnen TiO_2 -Oberflächen-
passivierung als Reaktionspartner des Humangewebes in Er-
scheinung tritt. Durch die Ausbildung der Zwischenschicht
4 als Mischung aus Titan und Bioaktiv-Material wird mit
zunehmender Auflösung die Knochensubstanz geradezu gezwun-
gen, sich mit der TiO_2 - Oberfläche zu verbinden.

10

Als weiterer Vorteil der erfindungsgemäß hergestellten
Implantatbeschichtung ist die Vergrößerung der Oberfläche
des Implantates zu nennen. Deshalb kann die Oberfläche des
Trägerkörpers glatt sein und ist damit einfach herstellbar.

15

Aufgrund der gewählten Schichtwerkstoffe kann die beschich-
tete Prothese beliebig oft und sicher sterilisiert werden.

- 9 -

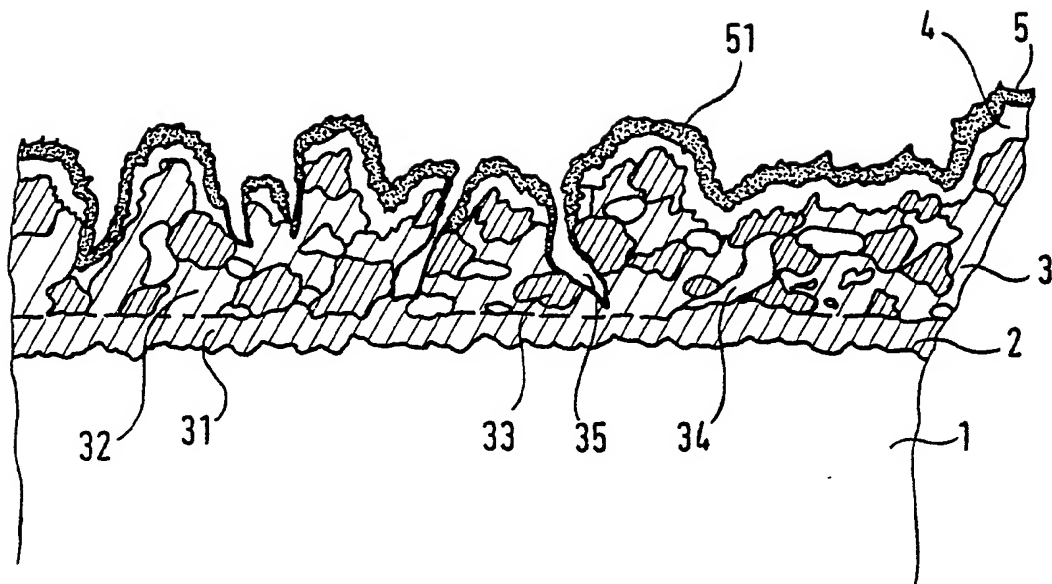
P A T E N T A N S P R Ü C H E :

1. Porige, biokompatible Beschichtung eines Implantatkörpers,
dadurch gekennzeichnet, daß eine Titangrundschrift (3) der Beschichtung auf dem Implantat-
körper (1) aus beliebigem Material aus einer ersten
5 sehr dichten Lage (31) und einer zweiten sehr rauhen
Lage (32) mit gezielt eingestellter Porosität besteht,
daß auf die Titangrundschrift (3) eine Zwischenschicht
(4) und auf diese eine dünne sehr dichte Deckschicht
10 (5) aus Bioaktiv-Material folgt, daß die Zwischen-
schicht (4) aus einer Mischung der Materialien der Ti-
tangrundschrift (3) und der Deckschicht (5) besteht,
und daß die Zwischenschicht (4) und die Deckschicht (5)
derart ausgebildet sind, daß die Rauhigkeit und Porosi-
15 tät der zweiten Lage (32) der Titangrundschrift (3) auf
der Oberfläche (51) der Deckschicht (5) erhalten bleibt.

2. Beschichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die
Schichten (3, 4, 5) durch Plasmaspritzen aufgebracht
sind.
- 5
3. Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß die
Schichten (3, 4, 5) durch Vakuumplasmaspritzen auf-
gebracht sind.
- 10
4. Beschichtung nach Anspruch 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet, daß die
Körnung des Spritzpulvers für die Titangrundschrift
(3) höchstens etwa 60 μm beträgt.
- 15
5. Beschichtung nach Anspruch 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet, daß die
Körnung des Spritzpulvers für die Titangrundschrift
(3) höchstens etwa 100 bis etwa 250 μm beträgt.
- 20
6. Beschichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die
erste Lage (31) nur aufgeschmolzene Spritzpulverpar-
tikel und die zweite Lage (32) auch unaufgeschmol-
zene Spritzpulverpartikel (33) enthält.
- 25
7. Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Zwi-
schenschicht (4) einen gradierten Übergang vom Mate-
rial der Titangrundschrift (3) zum Material der Deck-
schicht (5) aufweist.
- 30

8. Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der Deckschicht (5) TiO_2 ist.
- 5 9. Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der Deckschicht (5) ein Material aus der Apatit-Stoffgruppe ist.
- 10 10. Beschichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der Deckschicht (5) Hydroxylapatit ist.
- 15 11. Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Deckschicht (5) etwa 50 μm dick und Zwischenschicht (4) und Deckschicht (5) zusammen etwa 200 μm dick sind.
- 20 12. Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche (2) des Implantatkörpers (1) vor dem Aufbringen der Beschichtung (3, 4, 5) mit Al_2O_3 sandgestrahlt ist.
- 25 13. Beschichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche (2) des Implantatkörpers (1) unmittelbar vor dem Aufbringen der Beschichtung (3, 4, 5) in einem Sputterprozeß mit Hilfe des übertragenen Lichtbogens getrocknet und von absorbierten Gasen und dünnen Oxidhäuten befreit ist.
- 30

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 86/00268

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl.4: A 61 F 2/30; A 61 L 27/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ?		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl.4	A 61 F A 61 L	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **	Relevant to Claim No. **
X	FR, A, 2336913 (SUMITOMO CHEMICAL COMP.) 29 July 1977, see page 3, line 34 — page 8, line 21, figure 2b	1,2,9—11
Y	—	3—5
Y	FR, A, 2374020 (ONTARIO RESEARCH FOUNDATION) 13 July 1978, see claims	3—5
X	EP, A, 0006544 (BATTELLE INSTITUT) 09 January 1980, see figure 5; page 10, line 6 — page 11, line 9; claims	1,2,7
Y	—	8
Y	DE, A, 2313678 (BECKER) 03 October 1974, see pages 3 and 4 (cited in the application)	8
A	EP, A, 0023608 (RIESS) 11 February 1981	
A	DE, A, 2840064 (SCHEICHER) 20 March 1980	
A	US, A, 3605123 (HAHN) 20 September 1971	

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: **</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
28 July 1986 (28.07.86)	11 August 1986 (11.08.86)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 86/00268 (SA 13150)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 04/08/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A- 2336913	29/07/77	DE-A- 2659591	07/07/77
		GB-A- 1530670	01/11/78
		CH-A- 609555	15/03/79
		US-A- 4146936	03/04/79
		JP-A- 52082893	11/07/77
		SE-A- 7614566	01/07/77
		SE-B- 416443	05/01/81
		JP-A- 53028997	17/03/78
FR-A- 2374020	13/07/78	DE-A,B,C 2755762	06/07/78
		GB-A- 1550010	08/08/79
		US-A- 4206516	10/06/80
		CH-A- 618601	15/08/80
		CA-A- 1073152	11/03/80
EP-A- 0006544	09/01/80	DE-A,C 2827529	03/01/80
		JP-A- 55008797	22/01/80
		AT-T- 341	15/11/81
		US-A- 4309488	05/01/82
		CA-A- 1121102	06/04/82
DE-A- 2313678	03/10/74	None	
EP-A- 0023608	11/02/81	DE-A- 2928007	15/01/81
		JP-A- 56018864	23/02/81
		CA-A- 1153505	13/09/83
		US-A- 4599085	08/07/86
DE-A- 2840064	20/03/80	None	
US-A- 3605123	20/09/71	None	

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 86/00268

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4 A 61 F 2/30; A 61 L 27/00																													
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: right; margin-right: 20px;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int. Cl. 4</td> <td style="padding: 5px;"> A 61 F A 61 L </td> </tr> </table> <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸</p>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int. Cl. 4	A 61 F A 61 L																							
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole																												
Int. Cl. 4	A 61 F A 61 L																												
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr. 13</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 2336913 (SUMITOMO CHEMICAL COMP.) 29. Juli 1977, siehe Seite 3, Zeile 34 - Seite 8, Zeile 21; Figur 2b</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1, 2, 9-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">--</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">3-5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 2374020 (ONTARIO RESEARCH FOUNDATION) 13. Juli 1978, siehe Ansprüche</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">3-5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0006544 (BATTELLE INSTITUT) 9. Januar 1980, siehe Figur 5; Seite 10, Zeile 6 - Seite 11, Zeile 9; Ansprüche</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1, 2, 7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">--</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 2313678 (BECKER) 3. Oktober 1974, siehe Seiten 3 und 4 (in der Anmeldung angeführt)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0023608 (RIESS) 11. Februar 1981</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 2840064 (SCHEICHER) 20. März 1980</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">./.</td> </tr> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13	X	FR, A, 2336913 (SUMITOMO CHEMICAL COMP.) 29. Juli 1977, siehe Seite 3, Zeile 34 - Seite 8, Zeile 21; Figur 2b	1, 2, 9-11	Y	--	3-5	Y	FR, A, 2374020 (ONTARIO RESEARCH FOUNDATION) 13. Juli 1978, siehe Ansprüche	3-5	X	EP, A, 0006544 (BATTELLE INSTITUT) 9. Januar 1980, siehe Figur 5; Seite 10, Zeile 6 - Seite 11, Zeile 9; Ansprüche	1, 2, 7	Y	--	8	Y	DE, A, 2313678 (BECKER) 3. Oktober 1974, siehe Seiten 3 und 4 (in der Anmeldung angeführt)	8	A	EP, A, 0023608 (RIESS) 11. Februar 1981		A	DE, A, 2840064 (SCHEICHER) 20. März 1980	./.
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13																											
X	FR, A, 2336913 (SUMITOMO CHEMICAL COMP.) 29. Juli 1977, siehe Seite 3, Zeile 34 - Seite 8, Zeile 21; Figur 2b	1, 2, 9-11																											
Y	--	3-5																											
Y	FR, A, 2374020 (ONTARIO RESEARCH FOUNDATION) 13. Juli 1978, siehe Ansprüche	3-5																											
X	EP, A, 0006544 (BATTELLE INSTITUT) 9. Januar 1980, siehe Figur 5; Seite 10, Zeile 6 - Seite 11, Zeile 9; Ansprüche	1, 2, 7																											
Y	--	8																											
Y	DE, A, 2313678 (BECKER) 3. Oktober 1974, siehe Seiten 3 und 4 (in der Anmeldung angeführt)	8																											
A	EP, A, 0023608 (RIESS) 11. Februar 1981																												
A	DE, A, 2840064 (SCHEICHER) 20. März 1980	./.																											
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>																													
IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28. Juli 1986 </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">11 AUG 1986</div> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Europäisches Patentamt</div> </td> <td style="padding: 5px;"> Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px; font-weight: bold;">M. VAN MOL</div> </div> </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28. Juli 1986	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">11 AUG 1986</div>	Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px; font-weight: bold;">M. VAN MOL</div> </div>																							
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28. Juli 1986	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">11 AUG 1986</div>																												
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px; font-weight: bold;">M. VAN MOL</div> </div>																												

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00268 (SA 13150)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 04/08/86

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A- 2336913	29/07/77	DE-A- 2659591	07/07/77
		GB-A- 1530670	01/11/78
		CH-A- 609555	15/03/79
		US-A- 4146936	03/04/79
		JP-A- 52082893	11/07/77
		SE-A- 7614566	01/07/77
		SE-B- 416443	05/01/81
		JP-A- 53028997	17/03/78
FR-A- 2374020	13/07/78	DE-A,B,C 2755762	06/07/78
		GB-A- 1550010	08/08/79
		US-A- 4206516	10/06/80
		CH-A- 618601	15/08/80
		CA-A- 1073152	11/03/80
EP-A- 0006544	09/01/80	DE-A,C 2827529	03/01/80
		JP-A- 55008797	22/01/80
		AT-T- 341	15/11/81
		US-A- 4309488	05/01/82
		CA-A- 1121102	06/04/82
DE-A- 2313678	03/10/74	Keine	
EP-A- 0023608	11/02/81	DE-A- 2928007	15/01/81
		JP-A- 56018864	23/02/81
		CA-A- 1153505	13/09/83
		US-A- 4599085	08/07/86
DE-A- 2840064	20/03/80	Keine	
US-A- 3605123	20/09/71	Keine	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82